



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 06 672 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 06 672.8
㉑ Anmeldetag: 18. 2. 1999
㉒ Offenlegungstag: 24. 8. 2000

㉓ Int. Cl.⁷:
B 01 J 8/00
C 01 B 3/00
B 01 J 37/02
B 01 J 23/72
// (B 01 J 23/72,
101:32)

DE 199 06 672 A 1

㉔ Anmelder:
DBB Fuel Cell Engines GmbH, 73230 Kirchheim, DE

㉕ Erfinder:
Lamla, Oskar, Dipl.-Ing. (FH), 73266 Bissingen, DE;
Schüßler, Martin, Dipl.-Phys., 89077 Ulm, DE; Benz,
Uwe, Dipl.-Ing., 88690 Uhldingen-Mühlhofen, DE

㉖ Entgegenhaltungen:
DE 196 54 361 A1
DE 42 07 905 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Vorrichtung zur Durchführung einer katalytischen Reaktion

㉘ Vorrichtung zur Durchführung einer katalytischen Reaktion, insbesondere einer Reformierung, einer CO-Oxidation oder eines katalytischen Brennens, unter Durchleitung eines geeigneten Reaktionsgemisches durch einen Katalysator, wobei der Katalysator wenigstens teilweise von einer Deckschicht zur örtlichen Verminderung und/oder Vermeidung eines Abreagierens des Reaktionsgemisches von seiner Durchleitung durch den Katalysator ausgebildet ist.

DE 199 06 672 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Durchführung einer katalytischen Reaktion nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 sowie ein Verfahren zum Aufbringen einer Deckschicht auf einen Katalysator nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 5.

Als Beispiel für eine katalytische Reaktion sei beispielsweise die Wasserstoffherzeugung aus Kohlenwasserstoff oder Alkohol, insbesondere Methanol (sogenannte Methanol-Reformierung) unter Zuführung eines Kohlenwasserstoff oder Alkohol und Wasser umfassenden Reaktionsgemisches auf einem Katalysator genannt. Weitere Beispiele sind die Kohlenmonoxid-Verringerung unter Freisetzung von Kohlendioxid in einer sogenannten Wasserstoff-Shift-Reaktion, die Kohlenmonoxid-Oxidation unter Zuführung eines CO-haltigen Gases und eines O₂-haltigen Gases auf einem Katalysator sowie das Verbrennen eines brennbaren Eduktes unter Zusatz eines O₂-haltigen Gases in einem katalytischen Brenner.

Die Gewinnung von Wasserstoff aus Methanol basiert auf der Gesamtreaktion $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$. Zur Durchführung dieser Reaktion wird in der Praxis ein dem Kohlenwasserstoff und Wasserdampf umfassendes Reaktionsgemisch unter Zufuhr von Wärme an einem geeigneten Katalysator entlang geleitet bzw. durch diesen durchgeleitet, um in einem zweiten oder mehrstufigen Reaktionsablauf den gewünschten Wasserstoff zu erzeugen. Eine derartige Vorrichtung zur zweistufigen Methanol-Reformierung ist beispielsweise aus der EP 0 687 648 A1 bekannt.

Es sind ferner Vorrichtungen zur Durchführung einer katalytischen Reaktion unter Zuführung eines geeigneten Reaktionsgemisches auf einem Katalysator bekannt, wobei der Katalysator mindestens eine durch Verpressen von Katalysatormaterial gebildete dünne und großflächige Scheibe ist, durch die das Reaktionsgemisch unter Druckabfall hindurchpressbar ist.

Insbesondere bei einem durch Übereinanderstapelung von Katalysatorscheiben (Stapelreaktor) ausgebildeten Katalysator erweist es sich als nachteilig, daß die zudosierten Edukte bzw. ein zudosiertes Reaktionsgemisch bereits beim Überströmen der Scheiben (aufgrund von Diffusionseffekten) mit vorhandenem Sauerstoff abreagieren bzw. abreagiert, so daß bei einem anschließenden Durchgang durch den Katalysator nicht mehr ausreichend Sauerstoff vorhanden ist, um dem Katalysator lokal die notwendige Wärme zuzuführen. Es ergeben sich hierdurch große Temperaturgradienten innerhalb des Katalysators.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Schaffung einer Vorrichtung zur Durchführung einer katalytischen Reaktion, bei welcher eine weitgehend homogene katalytische Reaktion eines Reaktionsgemisches über den gesamten Katalysator erreichbar ist. Insbesondere ein Abreagieren der zudosierten Edukte vor ihrem Eintreten in den Katalysator soll vermieden werden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Vorrichtung zur Durchführung einer katalytischen Reaktion mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 und ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 5.

Durch die erfindungsgemäße wenigstens teilweise Aufbringung einer Deckschicht auf den Katalysator kann, je nach örtlicher Dicke der Deckschicht, eine selektive Verminderung und/oder Vermeidung eines Abreagierens der zugeführten Edukte bzw. eines Reaktionsgemisches vermieden werden. Dieser Effekt tritt aufgrund einer durch die Deckschicht verursachten Verminderung bzw. Vermeidung von Diffusionseffekten ein. Es lassen sich hierdurch bei einer katalytischen Reaktion über den gesamten Katalysator

gleichmäßige Temperaturen erzielen, so daß große Temperaturgradienten entlang des Katalysators vermieden werden können.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausbildung der erfindungsgemäßen Vorrichtung weist der Katalysator wenigstens eine großflächige katalytische Scheibe bzw. Schicht auf, durch welche das Reaktionsgemisch unter Druckabfall hindurchpressbar ist. Dadurch, daß es erfindungsgemäß möglich ist, durch örtliche Aufbringung einer Deckschicht die katalytische Reaktion entlang der katalytischen Schicht zu steuern, können Temperaturgradienten wirksam vermieden werden, wodurch die mechanische Belastung der katalytischen Schicht während der katalytischen Reaktion vermindert werden kann.

Zweckmäßigerweise ist die katalytische Schicht mit wenigstens einem, insbesondere mittig ausgebildeten, Durchbruch ausgebildet, wobei die Deckschicht im Bereich des Durchbruchs relativ dick, und in den übrigen Bereichen, an welchen das Reaktionsgemisch in die katalytische Schicht eintritt, relativ dünn ausgebildet ist. Durch diese Maßnahme kann wirksam vermieden werden, daß es bereits im Bereich des Durchbruchs zu einer katalytischen Reaktion bzw. zu einem Abreagieren des Reaktionsgemisches kommt. Ferner kann gewährleistet werden, daß es über die gesamte Schicht zu einem im wesentlichen gleichmäßigen Abreagieren des Reaktionsgemisches kommt.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung, sind mehrere übereinander gestapelte katalytische Schichten vorgesehen, wobei die jeweiligen Durchbrüche zur Bildung eines Eingangskanals zur Zufuhr des Reaktionsgemisches miteinander fluchten, und zwischen den einzelnen Schichten von dem Eingangskanal abzweigende Verteilungskanäle ausgebildet sind. Dadurch, daß die Deckschicht im Bereich der Durchbrüche bzw. des Eingangskanals relativ dick ausgebildet ist, kommt es in diesem Bereich zu keiner nennenswerten katalytischen Reaktion. Vielmehr wird das Reaktionsgemisch im wesentlichen unregiert in die Verteilungskanäle geführt und über die in diesem Bereich relativ dünn ausgebildete Deckschicht in die katalytische Schicht eingeführt bzw. eingepreßt. Hierdurch kommt es über die gesamte katalytische Schicht zu einer im wesentlichen gleichmäßigen katalytischen Reaktion.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das zweite Pulver, aus welchem die Deckschicht gebildet wird, eine ähnliche Zusammensetzung wie das Pulver zur Bildung der katalytischen Schicht auf, wobei beide Pulver insbesondere dendritisches Kupferpulver aufweisen, und das zweite Pulver insbesondere als keramischen Anteil Aluminiumoxid aufweist. Durch einen derartigen Einsatz von ähnlichen Zusammensetzungen für die Deckschicht und die katalytische Schicht ergeben sich ähnliche physikalische Eigenschaften der beiden Schichten, so daß beispielsweise eine gleichmäßige Wärmeausdehnung gewährleistet ist, wodurch mechanische Spannungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung weitgehend verhindert werden können.

Die Erfindung wird nun anhand der beigefügten Zeichnung weiter erläutert. In dieser zeigt

Fig. 1 eine Teilschnittansicht durch eine erfindungsgemäß mit einer Deckschicht beschichtete katalytische Schicht, und

Fig. 2 eine perspektivische Darstellung einer stapelförmigen Anordnung parallel geschalteter Katalysatorschichten.

In Fig. 1 ist eine erste bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung dargestellt, bei welcher der Katalysator als katalytische Schicht 1 ausgebildet ist. Die in

Fig. 1 dargestellte Vorrichtung ist rotationssymmetrisch um die Achse A ausgebildet, so daß in Fig. 1 nur die linke Hälfte der bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung dargestellt ist. Die Vorrichtung weist einen mittig ausgebildeten Durchbruch 3 auf, durch welchen ein Reaktionsgemisch in der mittels des Pfeils P dargestellten Richtung durch die Vorrichtung hindurchführbar ist. Auf die katalytische Schicht 1 ist eine Deckschicht 2 aufgebracht, welche im Bereich des Durchbruchs 3 dicker, und in radial weiter außen liegenden Bereichen der katalytischen Schicht 1 dünner ausgebildet ist.

Durch Aufeinanderstapeln der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtungen erhält man einen Stapelreaktor, wobei die hierbei fluchtenden Durchbrüche 3 einen Einlaßkanal für das einzuführende Reaktionsgemisch bilden. Die Vorrichtungen werden ferner derart aufeinandergestapelt, daß jeweils zwischen zwei Deckschichten 2 ein Verteilungskanal 4 entsteht (von welchem, da in Fig. 1 nur eine Vorrichtung dargestellt ist, lediglich die untere Hälfte gezeigt ist), welcher von dem Einlaßkanal 3 abzweigt. Zu diesem Zwecke weist die katalytische Schicht 1 in ihrem Außenbereich einen Schulterbereich 1a auf. Man erkennt, daß in diesem Schulterbereich 1a auch die Deckschicht 2 eine Stufe 2a bildet. Die genannten Verteilungskanäle 4 entstehen dadurch, daß jeweils zwei der dargestellten Schichten 1 jeweils mit den Stufen 2a aufeinanderlegend aufeinander gestapelt werden.

Um der katalytischen Schicht 1 eine bessere mechanische Stabilität und/oder verbesserte Wärmeleitung zu verleihen, wird das Katalysatormaterial in eine Trägerstruktur verpreßt. Bei dieser Trägerstruktur handelt es sich um eine netzartige Matrix, die durch Vermischen wenigstens eines Katalysatorpulvers mit dendritischem Kupfer in Pulverform und Verpressen dieses Gemisches erhalten wird. Beim Verpressen bildet das dendritische Kupfer eine netzartige Matrixstruktur, in welche die Katalysatorkörner "eingebaut" sind. Das dendritische Kupferpulver läßt sich auch bei einem relativ geringen Massenanteil des Kupferpulvers zur Gesamtmasse der katalytischen Schicht 1 leicht zu einem Netz zusammenpressen bzw. versintern, hat eine große Oberfläche und ist selber katalytisch aktiv. Durch die Verwendung von dendritischem Kupferpulver wird deshalb ein stabilisierendes, fixierendes und wärmeverteilendes Netz im Mikrometerbereich erhalten.

Auch die Deckschicht 2 weist vorteilhafter Weise als Hauptbestandteil dendritisches Kupferpulver, und als keramischen Anteil Aluminiumoxid auf. Ein diese Bestandteile aufweisendes Pulver wird vor oder während dem Preßvorgang zur Herstellung der katalytischen Schicht auf das erste Pulver zur Herstellung der katalytischen Schicht bzw. die wenigstens teilweise verpreßte katalytische Schicht aufgebracht. Durch weiteres Verpressen läßt sich anschließend eine Deckschicht in den gewünschten Bereichen der katalytischen Schicht aufbringen. Entsprechend ihrer Dicke vermindert bzw. verhindert die Deckschicht 2 eine Reaktion (Diffusion) zugeführter Edukte an der Oberfläche der katalytischen Schicht 1. Man erkennt, daß die Deckschicht 2 im Bereich des Einlaßkanals 3 relativ dick ausgebildet ist. Hierdurch wird eine Diffusion und somit eine katalytische Reaktion in diesem Bereich weitgehend vermieden. Im Gegensatz hierzu kann bei einem Durchströmen der Verteilungskanäle 4 das zugeführte Reaktionsprodukt die in diesem Bereich relativ dünn ausgebildete Deckschicht 2 aufgrund von Diffusionseffekten durchqueren und in steuerbarer bzw. gewünschter Weise mit der katalytischen Schicht 1 reagieren. Das reagierte Reaktionsgemisch bzw. hierdurch entstehende Reaktionsprodukte treten nach der katalytischen Reaktion an der Außenseite 1b der katalytischen Schicht 1 radial aus dieser aus.

Zur Schaffung einer kompakten Bauweise für derartige Vorrichtungen zur Durchführung einer katalytischen Reaktion wird das von dem Reaktionsgemisch zu durchfließende Katalysatorvolumen auf mehrere Schichten aufgeteilt, die jedoch nicht nebeneinander, sondern hintereinander bzw. parallel geschaltet angeordnet sind. Eine derartige Anordnung ist in Fig. 2 dargestellt, und zeigt eine Vielzahl von aufeinanderliegenden katalytischen Schichten 10, 10', welche einen Stapelreaktor 20 bilden, wobei die in der Zeichnung oberliegenden Schichten zur besseren Veranschaulichung der Wirkungsweise beabstandet zueinander dargestellt sind.

Die katalytischen Schichten 10 weisen Kanäle 12, 14, 14', 16 zum Leiten von Edukten und Produkten der katalytischen Reaktion auf. In dem in Fig. 2 dargestellten Ausführungsbeispiel sind in jeder katalytischen Schicht 10, 10' im wesentlichen parallel zu den Längskanten verlaufende Durchbrüche 12 vorgesehen, wobei die Durchbrüche 12 übereinanderliegender katalytischer Schichten 10, 10' im wesentlichen deckungsgleich zueinander angeordnet sind und somit einen durch den gesamten Stapel 20 von oben nach unten durchgehenden Einlaßkanal für die Edukte des Reaktionsgemisches bilden. Je nach Verwendung der Stapelanordnung wird durch die Durchbrüche 12 ein spezifisches Reaktionsgemisch geleitet. Die Einlaßrichtung des Reaktionsgemisches ist mittels Pfeilen E symbolisiert.

Im Falle der Verwendung des dargestellten Stapelreaktors als Wasserstoffreaktor umfaßt das Reaktionsgemisch Alkohol, insbesondere Methanol, sowie chemisch gebundenen Wasserstoff, vorteilhafter Weise in Form von Wasser. Im Falle der Verwendung des Stapelreaktors 20 in einer sogenannten H_2 -Shift-Reaktion zur Verringerung von Kohlenmonoxid unter Freisetzung von Kohlendioxid umfaßt das Reaktionsgemisch Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Im Falle des Einsatzes im Bereich der Kohlenmonoxid-Oxidation umfaßt das Reaktionsgemisch ein CO-haltiges Gas sowie ein O_2 -haltiges Gas. Bei der Verwendung des Stapelreaktors bzw. Katalysatorstapels 20 in einem katalytischen Brenner umfaßt das Reaktionsgemisch ein brennbares Edukt sowie ein O_2 -haltiges Gas. Die Durchbrüche 12 jeder zweiten katalytischen Schicht 10 stehen mit im wesentlichen parallel zur Flächenausdehnung der katalytischen Schichten 10 verlaufenden Verteilungskanälen 14 in Verbindung, die wenigstens einen Teil des durch die Durchbrüche 12 eintretenden Reaktionsgemisches in das Innere der Katalysatorschicht 10 ableiten. Hierdurch wird ein Teil des durch die Durchbrüche 12 eintretenden und durch den Stapel 20 geführten Reaktionsgemisches in jeder zweiten katalytischen Schicht durch die Verteilungskanäle 14 in das Innere der beiden angrenzenden katalytischen Schichten 10, 10' abgeleitet, wodurch eine Parallelschaltung der übereinanderliegenden angeordneten Katalysatorschichten realisiert ist.

In dem dargestellten Ausführungsbeispiel sind je katalytischer Schicht 10, 10' zwei räumlich getrennte Durchbrüche 12 vorgesehen. Durch Einleitung eines Reaktionsgemisches in beide Durchbrüche 12 bzw. den jeweils durch diese gebildeten Führungskanal kann eine gewünschte katalytische Reaktion besonders schnell und/oder gleichmäßig durchgeführt werden.

Entlang der Querkanten der katalytischen Schichten 10, 10' sind analog zu den Durchbrüchen 12 ausgebildete weitere Durchbrüche 16 angeordnet, die ebenfalls im wesentlichen senkrecht zur Flächenausdehnung jeder katalytischen Schicht 10, 10' verlaufende Führungskanäle bilden, die bei übereinandergelegten katalytischen Schichten 10, 10' jeweils deckungsgleich mit den Durchbrüchen 16 der darüber bzw. darunter liegenden katalytischen Schicht 10, 10' zu liegen kommen. Die Durchbrüche 16 jeder zweiten katalyti-

schen Schicht 10' stehen mit Sammelkanälen 14' in Verbindung, die aus der jeweils darüber und darunter liegenden katalytischen Schicht 10 austretende Reaktionsprodukte sammeln und in Querrichtung den Durchbrüchen 16 bzw. dem durch diese gebildeten Führungskanal zuführen, über welchen die Reaktionsprodukte durch den Stapel 20 abgeleitet werden (Pfeil A).

Um zu vermeiden, daß es bereits beim Durchströmen der Durchbrüche 12 bzw. des durch diese gebildeten Führungskanals zu einem Abreagieren des Reaktionsgemisches kommt, sowie zur Gewährleistung eines gleichmäßigen Abreagierens des Reaktionsgemisches entlang der Verteilungskanäle 14 sind sowohl die Durchbrüche 12 als auch die Verteilungskanäle 14 mit einer Deckschicht bzw. Diffusionsschicht 2 selektiver Dicke überdeckt. Diese Deckschicht 2 ist in Fig. 2 lediglich für die oberste katalytische Schicht 10 mittels Schraffur dargestellt. Wie bereits ausführlich beschrieben, kann durch Vorsehen einer derartigen Deckschicht 2 auf den katalytischen Schichten 10, 10' eine gleichmäßige katalytische Reaktion über die katalytische Scheibe 10, 10' bzw. den gesamten Stapelreaktor 20 gewährleistet werden.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Durchführung einer katalytischen Reaktion, insbesondere einer Reformierung, einer CO-Oxidation oder eines katalytischen Brennens, unter Durchleitung eines geeigneten Reaktionsgemisches durch einen Katalysator (1, 10, 10', 20), **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator (1, 10, 10', 20) wenigstens teilweise von einer Deckschicht (2) zur örtlichen Verminderung und/oder Vermeidung eines Abreagierens des Reaktionsgemisches vor seiner Durchleitung durch den Katalysator (1, 10, 10', 20) ausgebildet ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator wenigstens eine großflächige katalytische Schicht (1, 10, 10') aufweist, durch welche das Reaktionsgemisch unter Druckabfall hindurchpreßbar ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Schicht (1, 10, 10') mit wenigstens einem, insbesondere mittig ausgebildeten Durchbruch (3, 12) vorgesehen ist, wobei die Deckschicht (2) im Bereich des Durchbruchs (3, 12) relativ dick, und in den übrigen Bereichen, an welchen das Reaktionsgemisch in die katalytische Schicht eintritt, relativ dünn ausgebildet ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere übereinander gestapelte katalytische Schichten (1) vorgesehen sind, wobei die Durchbrüche (3, 12) zur Bildung wenigstens eines Eingangskanals miteinander fluchten, und zwischen den Schichten von dem Eingangskanal abzweigende Verteilungskanäle (4, 14) ausgebildet sind.
5. Verfahren zum Aufbringen einer Deckschicht auf einen Katalysator, insbesondere zur Herstellung einer Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei aus mindestens einem Katalysatorpulver durch Verpressen ein einen Formkörper bildende dünne und stark komprimierte Schicht gebildet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein zur Bildung der Deckschicht geeignetes zweites Pulver vor oder während dem Verpressen auf das erste Pulver bzw. den wenigstens zum Teil komprimierten Formkörper aufgebracht wird, und/oder das zweite Pulver nach dem Verpressen auf den komprimierten Formkörper aufgebracht und einem

weiteren Verpressen unterzogen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Pulver eine dem ersten Pulver ähnliche Zusammensetzung aufweist, wobei das erste und das zweite Pulver insbesondere als Hauptbestandteil dendritisches Kupferpulver aufweisen, und das zweite Pulver insbesondere als keramischen Anteil Aluminiumoxid aufweist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

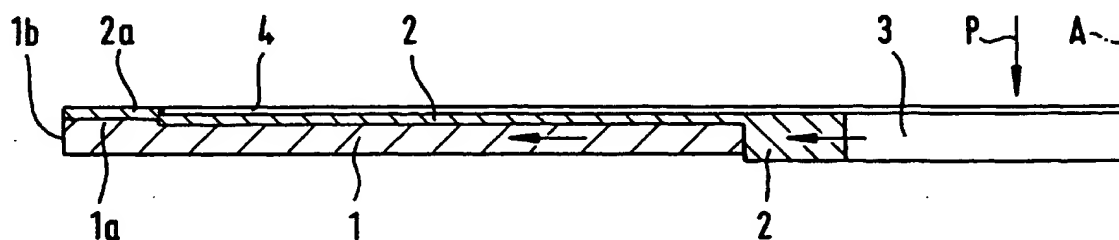


Fig. 1

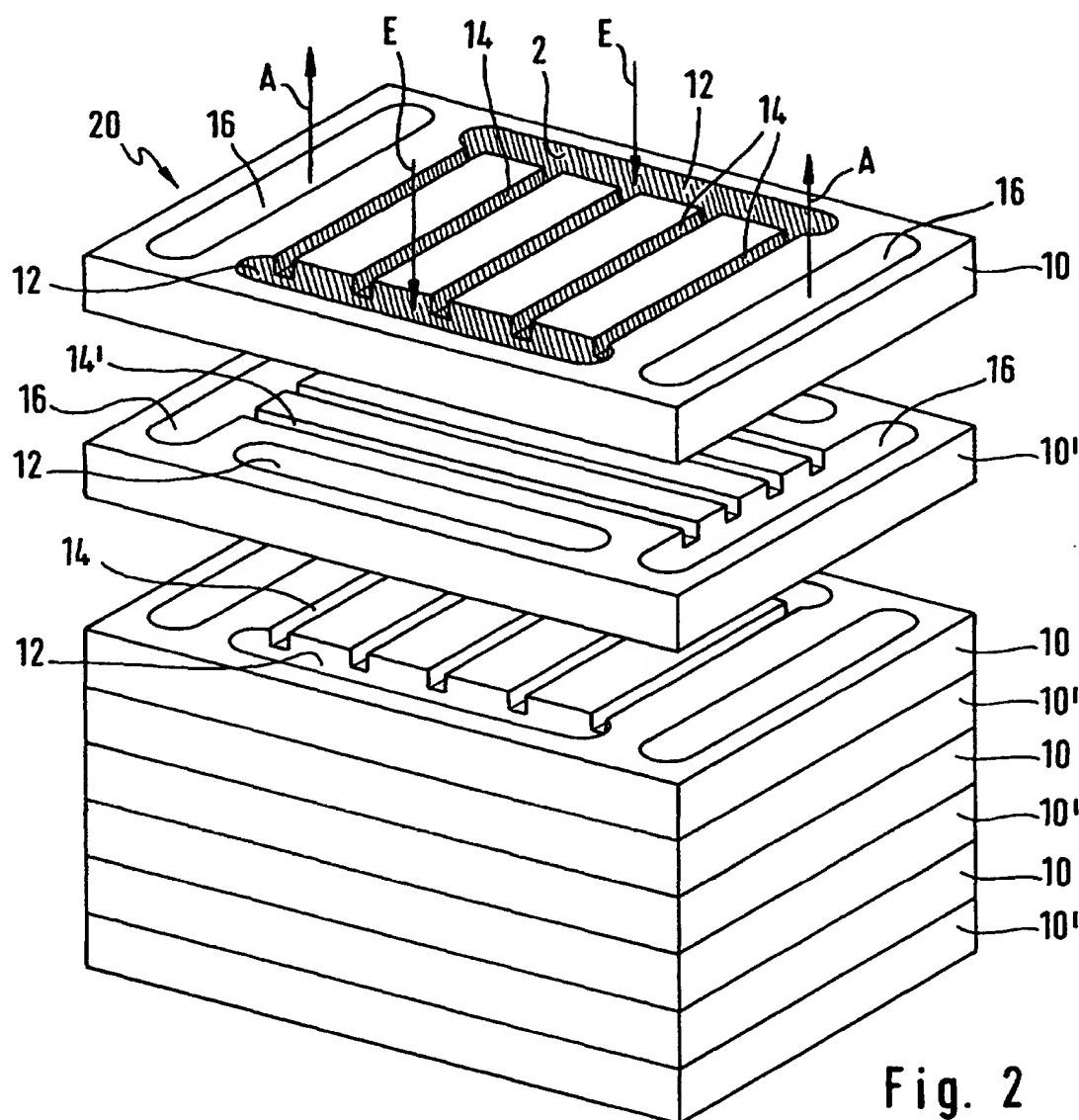


Fig. 2